

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 12/32

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 25 02 168 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 25 02 168

⑫

Aktenzeichen:

P 25 02 168.5-44

⑬

Anmeldetag:

21. 1. 75

⑭

Offenlegungstag:

22. 7. 76

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen  
Melamin-Formaldehyd-Kondensaten

⑳

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

㉑

Erfinder:

Grabowsky, Otto, Dr., 6703 Limburgerhof; Lenz, Johann,  
6700 Ludwigshafen

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

Unser Zeichen: 0.Z.31 104 Mu/ISO

6700 Ludwigshafen, den 15.1.1975

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen  
Melamin-Formaldehyd-Kondensaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Melamin-Formaldehyd-Kondensaten.

Für die verschiedensten Anwendungsgebiete von Melamin-Formaldehyd-Kondensaten werden neben Lösungen auch pulverförmige Kondensate verwendet. Sie haben gegenüber den Lösungen den Vorteil, daß sie wesentlich länger lagerfähig sind und daß beim Versand der Transport von Wasser erspart wird.

Pulverförmige Melamin-Formaldehyd-Kondensate können durch Trocknen der bei der Kondensation von Melamin und Formaldehyd erhaltenen wässrigen Kondensatlösungen hergestellt werden. In der Praxis erfolgt die Überführung der wässrigen Lösung in die Pulverform meist durch sogenanntes Sprühtrocknen, wobei die wässrigen Kondensatlösungen mittels Preßluft oder einer schnell rotierenden Scheibe in feiner Verteilung in einen Warmluftstrom eingesprührt werden, in dem das Wasser bzw. Lösungsmittel verdampft wird. Die Leistung der Trocknungsanlagen hängt in hohem Maße davon ab, wie schnell aus den zu trocknenden wässrigen Kondensatlösungen das Wasser entfernt werden kann, ohne daß die bereits getrockneten Pulverteilchen bei den Trocknungstemperaturen in der Wasserdampfatmosphäre sintern. Kondensate, die leicht sintern, führen zu starken Ablagerungen in den Trocknungsanlagen. Diese Ablagerungen, zu denen die Melamin-Formaldehyd-Kondensate besonders neigen, werden bei längerer Verweilzeit in den Trocknungsaggregaten durch Weiterkondensation unlöslich und somit unbrauchbar. Außerdem führen die Ablagerungen in den Abscheideorganen der Trocknungsanlagen, den Zylindern, zu Verstopfungen, so daß die Anlagen oft stillgelegt werden müssen.

Durch eine gezielte Weiterkondensation der Melamin-Formaldehyd-Kondensate kann man die Sinterung bzw. Ablagerung bei der Sprühtrocknung der Kondensationsprodukte zum Teil beheben. Durch die

Weiterkondensation nimmt jedoch die Viskosität der aus den Pulverprodukten hergestellten Lösungen derart stark zu, daß diese insbesondere für die Zwecke der Papiertränkung nicht mehr geeignet sind. Auch nimmt bei einer Weiterkondensation der Produkte die Wasserverträglichkeit (Wasserverdünnbarkeit) stark ab, so daß der Einsatz solcher Harze für Zwecke, bei denen verdünnte Lösungen gebraucht werden, nicht mehr möglich ist.

Es wurde gefunden, daß man Pulver aus wenigstens beschränkt wasserlöslichen Melamin-Formaldehyd-Kondensaten, die bei der Sprühtrocknung wenig bzw. nicht zur Ablagerung bzw. Sinterung in den Trockenanlagen neigen, durch Kondensieren von Melamin und Formaldehyd in wässriger Lösung und Sprühtrocknen der Kondensatlösung erhalten kann, wenn man die Kondensation in Gegenwart von 0,01 Mol bis 0,1 Mol eines Alkalisulfits, -bisulfits, -dithionits oder -(formaldehyd)sulfoxylats durchführt.

Durch die verbesserte Sinterungsbeständigkeit der sulfitmodifizierten, pulverförmigen Melamin-Formaldehyd-Harze bei den Trocknungstemperaturen lassen sich wesentlich höhere Mengen an Harzlösungen in den Trockenanlagen durchsetzen.

An sich ist - z. B. aus der deutschen Patentschrift 883 652 - die Modifizierung von Melamin-Harzen und auch anderen Aminoplastharzen, z. B. mittels Natriumbisulfit, schon bekannt bzw. wurde in diesen Beschreibungen in Erwähnung gezogen und z. B. bei Harnstoffharzen ist die Modifizierung mit Natriumbisulfit für spezielle Harze auch üblich; dabei wird jedoch eine relativ hohe Menge an Sulfit einkondensiert, die die Wasserlöslichkeit auch der auskondensierten (duroplastisch gehärteten) Harze beeinflußt.

Die speziellen Anwendungsgebiete von Melaminharz-Pulvern, besonders zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen bzw. Schichtstoffen schließt aber die bewußte Erhöhung der Wasserempfindlichkeit aus. Diese Harze, als Tränkharze und als Leimharze für kochfeste Verleimungen verwendet, sollen ja weitgehend wasserfest sein.

Sie weisen i. a. ein Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd zwischen 1 : 1,3 und 1 : 6 auf und werden z. B. bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1 : 20 bis 1 : 2 bei einem Feststoffgehalt der wäßrigen Lösungen zwischen 40 und 75 % kondensiert. Es ist überraschend, daß der Sulfitzusatz ebenso wie die anderen geeigneten Modifizierungsmittel die Wasserfestigkeit in der geringen angewandten Menge nicht verringert, jedoch die eingangs aufgezeigten Schwierigkeiten praktisch beheben.

Die verbesserte Trocknungsfähigkeit der mit den Alkalisulfiten modifizierten Melamin-Formaldehyd-Harzlösungen zeigt folgender Vergleich:

Eine aus 1 Mol Melamin und 3 Mol Formaldehyd hergestellte Harzlösung, die bei einer Temperatur von 95°C und einem pH-Wert von 8 bis 9 soweit kondensiert wurde, bis 1 Teil der Harzlösung beim Verdünnen mit 5 Teilen siedend heißem Wasser beim Abkühlen auf 42°C beginnende Trübung zeigt, wurde in einer für Aminoplastharze üblichen Trocknungsapparatur mittels warmer Luft von 150°C auf Pulver verarbeitet. Die Menge an Harzlösung, die pro Minute durch die Trocknungsanlage durchgesetzt werden konnte, betrug 23 Ltr. Bei Durchsatz von größeren Mengen Harzlösung als 23 Ltr. kam es, insbesondere in den Abscheideorganen der Apparatur zu starken Ablagerungen, die zu Verstopfungen und erheblichen Betriebsstörungen führten.

Im Vergleich dazu konnten bei Melamin-Formaldehyd-Kondensaten, die im nämlichen Molverhältnis von Melamin : Formaldehyd und unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch unter Zusatz von 0,01 Mol bis 0,1 Mol an Alkalisulfit pro Mol Melamin kondensiert wurden, unter den gleichen Trocknungsbedingungen folgende Mengen an Harzlösungen durch die Trocknungsapparatur durchgesetzt werden:

bei Zusatz von 0,025 Mol an Alkalisulfit pro Mol Melamin 26 Ltr.  
bei Zusatz von 0,05 Mol an Alkalisulfit pro Mol Melamin 32 Ltr.  
bei Zusatz von 0,1 Mol an Alkalisulfit pro Mol Melamin 35 Ltr.

Gegenüber der Durchsatzmenge von 23 Ltr. bei der Harzlösung ohne Sulfit beträgt demnach die Steigerung des Durchsatzes

bei Zusatz von 0,025 Mol an Alkalisulfit 17,4 %

bei Zusatz von 0,050 Mol an Alkalisulfit 39,1 %

bei Zusatz von 0,1 Mol an Alkalisulfit 52,2 %.

Durch Zusatz von mehr als 0,1 Mol an Alkalisulfiten zu Melamin-Formaldehyd-Kondensaten könnte noch eine gewisse zusätzliche Verbesserung der Sprühfreudigkeit der Melamin-Formaldehyd-Kondensate und damit ein noch etwas höherer Durchsatz an Harzlösung bei der Sprühtrocknung erreicht werden. Ein Gehalt von mehr als 0,1 Mol an Alkalisulfit je Mol Melamin wirkt sich aber auf die Wasserfestigkeit der Fertigprodukte, insbesondere bei Einsatz der Harze zu wasserfesten Verleimungen bereits merklich aus.

Melamin und Formaldehyd können in wäßriger Lösung zu einer Lösung eines härtbaren Kondensats in üblicher Weise kondensiert werden, wobei zweckmäßigerweise Melamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 1,3 bis 1 : 6, bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 4, verwendet werden. Die Kondensation wird vorteilhafterweise unter Erwärmung der Reaktionspartner in wäßriger Lösung bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C und bei pH-Werten von 7,5 bis 9 durchgeführt. Die Kondensation bei den angegebenen Temperaturen wird mit Vorteil solange durchgeführt, bis ein Teil der Harzlösung bei Zusatz von 5 Teilen siedend heißem Wasser beim Abkühlen auf Temperaturen zwischen 20 und 60°C beginnende Trübung zeigt.

Gemäß der Erfindung wird für die Sprühtrocknung eine wäßrige Lösung der vorbeschriebenen Art verwendet, die unter Zusatz von 0,01 Mol bis 0,1 Mol an Alkalisulfit-, -bisulfit, -dithionit oder -(formaldehyd)sulfoxylat pro Mol Melamin hergestellt wurden. Bevorzugt verwendet man 0,015 bis 0,05 Mol Natriumsulfit oder -bisulfit pro Mol Melamin. Unter Natriumformaldehydsulfoxylat versteht man eine Anlagerungsverbindung von Natriumsulfoxylat an Formaldehyd, die auch unter dem Handelsnamen "Rongalit" bekannt geworden ist und sich leicht bildet. Auch die anderen Sauerstoffsäuren des Schwefels können solche An-

lagerungsverbindungen bilden und sind in dieser Form wirksam. Der Zusatz kann bei Beginn der Kondensation erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Zusatzstoffe während der Kondensation beizugeben.

Das Verfahren ist auch bei Mischkondensaten nützlich, die in untergeordneten Mengen neben Melamin noch andere mit Formaldehyd reagierende Stoffe, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Phenol, Dicyandiamin, ein- oder mehrwertige Alkohole etc. enthalten. "Untergeordnete Menge" soll z. B. ein Anteil von 0,01 bis 0,5 Mol je Mol Melamin bedeuten.

Die Sprühtrocknung der wässrigen Melamin-Formaldehyd-Kondensate erfolgt in den üblichen Trocknungsapparaturen, wobei zweckmäßigerweise die Lufttemperatur 100 bis 250°C, insbesondere 130 bis 180°C, beträgt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Melamin-Formaldehyd-Kondensat-Lösungen ergeben bei der Sprühtrocknung Pulver, die bei den Trocknungstemperaturen nicht zum Sintern oder zur Ablagerung in den Trocknungsaggregaten neigen. Die Unempfindlichkeit der erfindungsgemäß hergestellten Pulver gegen die höhere Wasserdampfkonzentration in der Trocknungsluft erlaubt die Trocknung wesentlich größerer Mengen Kondensatlösungen pro Zeiteinheit im Vergleich zu Kondensatlösungen, die ohne Zusatz hergestellt werden.

Trotz der guten Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäß hergestellten Pulver werden bei ihrer Verwendung, beispielsweise bei der wasserfesten Verleimung von Sperrholz oder als Tränkhärze Werkstoffe erhalten, die in ihrer Wasserbeständigkeit reinen Melamin-Formaldehyd-Kondensaten gleichkommen. Dagegen weisen Melamin-Formaldehyd-Kondensate, die unter Zusatz von mehr als 0,1 Mol Alkalisulfiten pro Mol Melamin hergestellt wurden, bereits merklich verringerte Wasserfestigkeit nach der Verarbeitung auf:

Probekörper, die aus dreilagigem Buchensperrholz bestanden und die nach DIN 53 255 unter Verwendung von nicht- und sulfit-

modifizierten Melamin-Formaldehyd-Harzen unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, ergaben beispielsweise bei der Prüfung der Verleimungen nach dem Test AW 100 gemäß DIN 68 705, Blatt 1, folgende Scherfestigkeiten:

bei Verwendung eines Leimharzes ohne Sulfitzusatz	2,37 N/mm <sup>2</sup>
bei Verwendung eines Leimharzes mit 0,05 Mol Sulfitzusatz pro Mol Melamin	2,42 N/mm <sup>2</sup>
bei Verwendung eines Leimharzes mit 0,1 Mol Sulfitzusatz pro Mol Melamin	1,92 N/mm <sup>2</sup> .

Die erfindungsgemäßen Kondensate haben weiterhin den Vorteil, daß ihre Verarbeitungsprodukte, insbesondere harzgetränkte trockene Papiere, auch bei Lagerung in hohen Schichten, d. h. bei Stapelung und bei hoher Luftfeuchtigkeit nicht zusammenbacken.

Die in den Beispielen angegebenen Mengen in Teilen und Prozenten beziehen sich auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 3 676 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Formaldehydlösung, 2 000 Teilen Melamin und 50 Teilen Natriumbisulfit wird durch Zusatz einer 50 %igen wäßrigen Kalilaugelösung auf einen pH-Wert von 8,8 eingestellt und unter Rühren auf 95°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird die Kondensation solange fortgesetzt, bis eine Probe, die mit 5 Teilen siedend heißem Wasser versetzt wurde, beim Abkühlen auf 40°C beginnende Trübung zeigt. Nach Zugabe von 1 600 Teilen Wasser wird die Lösung auf ca. 50°C abgekühlt. Die erhaltene Kondensatlösung wird bei 140 bis 160°C im Sprührockner in ein Harzpulver überführt, das in Wasser von Raumtemperatur leicht löslich und in dieser Form als Leim für die Herstellung von wasserfesten Sperrholzverleimungen sehr geeignet ist.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 2 940 Teilen 40 %iger wässriger Formaldehydösung, 64 Teilen Wasser, 2 400 Teilen Melamin und 120 Teilen Natriumbisulfit wird durch Zugabe von 25 %iger Natronlauge auf pH 8,7 eingestellt und unter Rühren auf 96°C erhitzt. Die Kondensation wird bei 96°C weitergeführt, wobei im Verlauf der Weiterkondensation der pH-Wert von 8,7 auf 8,1 bis 8,2 abfällt. Zu dem Zeitpunkt, bei dem 1 Teil der Lösung beim Verdünnen mit 5 Teilen siedend heißem Wasser beim Abkühlen auf 38°C Trübung ergibt, werden 1 860 Teile Wasser zugegeben und die Lösung auf 40°C abgekühlt. Das erhaltene Produkt wird bei einer Temperatur von 130°C im Sprühturm auf Pulver verarbeitet. Das so hergestellte Harzpulver ist in Wasser leicht löslich und für die Oberflächenvergütung von Spanplatten sehr gut geeignet.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 2 549 Gewichtsteilen 40 %igem wässrigen Formaldehyd vom pH-Wert 8,0 und 180 g Harnstoff wird auf 95°C erwärmt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Sodann wird durch Zugabe von Ameisensäure der pH-Wert der Lösung auf 4,5 eingestellt und das Gemisch weitere 40 Minuten auf 90 bis 95°C erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lösung auf 50°C wird

1 010	g Melamin
26	g Natriumbisulfit
	und
43,5	g Natriumdithionit

zugegeben.

Das Gemisch wird anschließend wieder auf 96°C erwärmt, wobei sich ein pH-Wert von 8,8 einstellt. Die Kondensation wird bei Temperaturen zwischen 90 und 95°C noch solange fortgesetzt, bis 1 Teil der Lösung beim Verdünnen mit 5 Teilen siedend heißem Wasser beim Abkühlen auf 44°C beginnende Trübung zeigt. Nach Zugabe von 500 Gewichtsteilen Wasser wird die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt.

2502168

O.Z. 31 104

- 8 -

Die erhaltene klare Harzlösung wird bei 120 bis 130°C durch Sprühtröcknung in ein Harzpulver überführt, das sich in Wasser leicht löst und in dieser Form als Bindemittel für die Herstellung von wasserfesten Spanplatten gut geeignet ist.

- 9 -

609830/0748

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pulvern aus wenigstens beschränkt wasserlöslichen Melamin-Formaldehyd-Kondensaten durch Kondensieren von Melamin und Formaldehyd in wässriger Lösung und Sprühtrocknen der Kondensatlösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation in Gegenwart von 0,01 bis 0,1 Mol eines Alkalisulfits, -bisulfits, -dithionits oder (formaldehyd)sulfoxylats, bezogen auf das anwesende Melamin, durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation mit einem Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd wie 1 : 2 bis 1 : 4 vornimmt, einen Zusatz von 0,015 bis 0,05 Natriumsulfit oder -bisulfit vornimmt und Pulver gewinnt, die sich als Tränkharze oder Holzleime eignen.

BASF Aktiengesellschaft

